

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-220910

(43)Date of publication of application : 05.08.2004

(51)Int.CI.

H01M 4/02
C01B 31/02
H01M 4/58
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 2003-006637

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 15.01.2003

(72)Inventor : WATARAI YUSUKE
MIZUGUCHI AKIO
HISAYOSHI KANJI
CHO SHUHIN
IMAI HIROYUKI

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE USING THE SAME, AND LITHIUM ION BATTERY AND LITHIUM POLYMER BATTERY USING NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material capable of improving cycle characteristics by controlling the stress accompanying the storing-releasing reaction of lithium ion at charge and discharge, and capable of improving high rate charge and discharge characteristics by making lithium ion storing and releasing reaction accompanying charging and discharging smoothly proceed, and to provide a negative electrode using the negative electrode material, and further, a lithium ion battery and a lithium polymer battery capable of heightening the energy density of the battery.



SOLUTION: The negative electrode material contains inorganic particles 11 containing at least one element chosen from Si, Ge, Mg, Sn, Pb, Ag, Al, Zn, Cd, Sb, Bi, In, Ca, Fe, Ni, Co, and Mn, and a carbon material 12. The carbon material has a carbon nanofiber 13 as a main component, and the carbon nanofiber has an average diameter of 20 to 500 nm, the length of not less than 1,000 nm, and an aspect ratio of not less than 10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-220910

(P2004-220910A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004. 8. 5)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/02
C01B 31/02
H01M 4/58
H01M 4/62
H01M 10/40

F 1

H01M 4/02
C01B 31/02
H01M 4/58
H01M 4/62
H01M 10/40

テーマコード(参考)

4G146
5H029
5H050

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2003-6637(P2003-6637)

(22) 出願日

平成15年1月15日(2003. 1. 15)

(71) 出願人

000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

100085372

弁理士 須田 正義

(72) 発明者

渡会 祐介

茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14

三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂

研究センター内

(72) 発明者

水口 晓夫

茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14

三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂

研究センター内

最終頁に続く

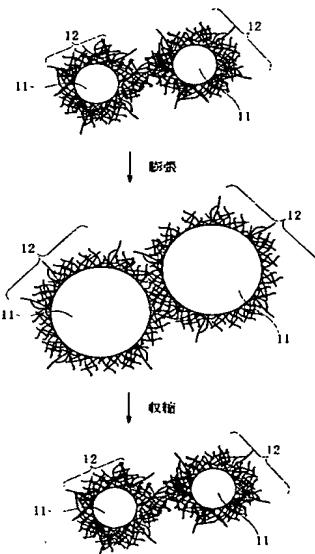
(54) 【発明の名称】負極材料及びこれを用いた負極、並びにこの負極を用いたリチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池

(57) 【要約】

【課題】充放電のリチウムイオンの挿入、脱離反応に伴うストレスを制御し、サイクル特性を向上できる。充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離反応がスムーズに進行し、高率充放電特性が向上する。電池のエネルギー密度を高めることができる。

【解決手段】本発明の負極材料は、Si、Ge、Mg、Sn、Pb、Ag、Al、Zn、Cd、Sb、Bi、In、Ca、Fe、Ni、Co及びMnからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む無機質粒子11と、カーボン材料12とを含み、カーボン材料がカーボンナノファイバ13を主成分とし、カーボンナノファイバが20nm～500nmの平均直径と、1000nm以上 の長さと、10以上のアスペクト比を有する。

【選択図】 図1



11 無機質粒子
12 カーボン材料

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

S i、G e、M g、S n、P b、A g、A l、Z n、C d、S b、B i、I n、C a、F e、N i、C o及びM nからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む無機質粒子(11)と、カーボン材料(12)とを含み、

前記カーボン材料(12)がカーボンナノファイバ(13)を主成分とし、前記カーボンナノファイバ(13)が20nm～500nmの平均直径と、1000nm以上の長さと、10以上のアスペクト比を有する負極材料。

【請求項 2】

無機質粒子(11)はS i、G e、M g、S n、P b、A g、A l、Z n、C d、S b、B i、I n、C a、F e、N i、C o及びM nからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素が単体、酸化物又は他の金属との合金又は化合物、前記単体とリチウムとの合金又は化合物、及びこれらの金属、リチウムを含む多元合金又は化合物で構成される請求項1記載の負極材料。

10

【請求項 3】

無機質粒子(11)の平均粒径が0.1～50μmである請求項1又は2記載の負極材料。

【請求項 4】

無機質粒子(11)とカーボン材料(12)との混合割合が重量比(無機質粒子／カーボン材料)で95/5～30/70である請求項1ないし3いずれか1項に記載の負極材料。

20

【請求項 5】

カーボンナノファイバ(13)が複数の平面状グラファイト網(14)を積層して形成され、前記グラファイト網(14)がファイバ軸に対して実質的に垂直である構造を有する請求項1記載の負極材料。

【請求項 6】

カーボンナノファイバ(13)が複数の筒状グラファイト網(16)を同心円状にかつ各軸がファイバ軸平行に配置して形成した請求項1記載の負極材料。

30

【請求項 7】

カーボンナノファイバ(13)に加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体(17)を含み、

前記カーボンナノファイバ(13)が80重量%～99.5重量%、前記粒子状凝集体(17)が0.5重量%～20重量%の割合である請求項1ないし6いずれか1項に記載の負極材料。

【請求項 8】

カーボンナノファイバ(13)又は、カーボンナノファイバ(13)及び粒子状凝集体(17)をそれぞれ含む混合物のX線回折において測定されるグラファイト網(14, 16)平面の積層間隔d₀₀₂が0.3354nm～0.339nmである請求項1ないし7いずれか1項に記載の負極材料。

40

【請求項 9】

カーボンナノファイバ(13)の露出部又は、カーボンナノファイバ(13)及び粒子状凝集体(17)をそれぞれ含む混合物の露出部の少なくとも85%がグラファイト網の端部である請求項1ないし7いずれか1項に記載の負極材料。

【請求項 10】

無機質粒子(11)がシリコンをベースとした材料であって、シリコン粒子、シリサイド化合物、シリコンオキサイド又はシリコンオキシカーバイドである請求項1ないし9いずれか1項に記載の負極材料。

【請求項 11】

請求項1ないし10いずれか1項に記載の負極材料と、結着剤とを用いて形成された負極。

50

【請求項 12】

請求項 1 1 記載の負極を用いて形成されたリチウムイオン電池。

【請求項 13】

請求項 1 1 記載の負極を用いて形成されたリチウムポリマー電池。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、サイクル特性及び高率充放電特性を向上させ、電池のエネルギー密度を高めることができる負極材料及びこれを用いた負極、並びにこの負極を用いたリチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池に関する。 10

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

近年、携帯電話やノート型パソコン等のポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化等に伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、正極材料に LiCoO_2 等の含リチウム複合酸化物を用い、負極活物質に炭素系材料を用いたリチウムイオン電池が商品化されている。この炭素系材料を負極に使用した場合、その理論容量は 372 mAh/g と金属リチウムの約 $1/10$ の容量しかなく、また理論密度が 2.2 g/cc と低く、実際に負極シートとした場合には、更に密度が低下する。そのため、体積当たりでより高容量な材料を負極として利用することが電池の高容量化の面から望まれている。 20

Al 、 Ge 、 Si 、 Sn 、 Zn 、 Pb 等の金属又は半金属は、リチウムと合金化することが知られており、これらの金属又は半金属を負極活物質に用いた二次電池が検討されている。この材料は、高容量かつ高エネルギー密度であり、炭素系材料を用いた負極よりも多くのリチウムイオンを吸蔵、脱離できるため、これらの材料を使用することで高容量、高エネルギー密度な電池を作製することができると考えられている。しかし、炭素系材料に比べてサイクル特性に劣るため未だ実用化には至っていない。 30

【0 0 0 3】

このような上記問題点を解決する技術として、負極が 2 種の元素から構成される六方最密充填構造で、かつ Ni_2In 型構造を有する合金を含む非水電解質二次電池が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。この二次電池では、上記結晶構造をとる合金を負極材料に用いることにより、過剰なりチウムイオンの吸蔵を制御するので、サイクル劣化の主要因であるリチウムの吸蔵、脱離に伴う膨張収縮のストレスを抑制できる。従って、高容量かつ優れた充放電サイクル特性が得られる。 30

また、 Al 、 Ge 、 Pb 、 Si 、 Sn 、 Zn の元素群から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素と、上記元素群以外の金属ないしは半金属との金属間化合物を用いた二次電池が開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。リチウムと合金化する元素の周りにリチウムと合金化しにくい他の元素が存在することで、微結晶化、微粉化が抑制されるため、優れたサイクル特性を得ることができる。 40

【0 0 0 4】**【特許文献 1】**

特開 2001-250541 号公報

【特許文献 2】

特開平 10-223221 号公報

【0 0 0 5】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、負極材料としてシリコンやスズ等の無機質の粒子をそのままリチウム吸蔵、脱離物質として用いた場合には、次のような課題を有している。負極活物質中に含まれる無機質粒子は充電によりリチウムを吸蔵すると、その体積は大きく膨張する（図 1 1 (a)、(b)）。そして放電によりリチウムを脱離すると無機質粒子 1 は収縮する。このサイクルを繰返すと、負極活物質 2 が無機質粒子の大きな体積変化に対応できなくなつて、図 1 50

1 (c) に示すように、無機質粒子1と負極活物質2との間に空孔3を生じさせてしまい、導電性が悪くなったり、負極集電体4から負極活物質2が剥離してサイクル特性が低下する等の問題を生じる。なお、図中の短破線で示される符号6は無機質粒子が体積膨張したときの大きさを示す。

上記特許文献1及び2にそれぞれ示された二次電池においても、上記問題と同様の現象が起きており、充放電によるリチウムの挿入、脱離に伴う無機質粒子の膨張、収縮を起因とするストレスを十分に緩衝できてはおらず、実用可能なサイクル寿命が得られていないのが実情である。

【0006】

また、無機質粒子とともに、従来用いられてきたケッテンブラックのような炭素系材料を混合した負極材料では、図12(a)に示すように、炭素系材料7は無機質粒子1の周りに付着した形で存在する。活物質中に含まれる無機質粒子は充電によりリチウムを吸蔵すると、その体積は大きく膨張する(図12(b))。無機質粒子1の体積膨張によりその表面積は大きくなるので、炭素系材料7は大きくなった表面の広がるようにその位置を移動する。そして放電によりリチウムを脱離すると無機質粒子1は収縮する(図12(c))。無機質粒子が収縮すると、表面積も元に戻るため、表面積に広がった炭素系材料7もその位置を本来あった場所に戻ろうとする。このサイクルを繰返すと、無機質粒子1がその周りに存在している炭素系材料7から圧迫されてクラック8を生じ、サイクル特性が低下するおそれがある。

【0007】

本発明の目的は、充放電のリチウムイオンの挿入、脱離反応に伴うストレスを制御し、サイクル特性を向上できる、負極材料及びこれを用いた負極を提供することにある。

本発明の別の目的は、充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離反応がスムーズに進行し、高率充放電特性が向上する、負極材料及びこれを用いた負極を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、電池のエネルギー密度を高めることができる、リチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、図1に示すように、Si、Ge、Mg、Sn、Pb、Ag、Al、Zn、Cd、Sb、Bi、In、Ca、Fe、Ni、Co及びMnからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む無機質粒子11と、カーボン材料12とを含み、カーボン材料12がカーボンナノファイバ13を主成分とし、カーボンナノファイバ13が20nm～500nmの平均直径と、1000nm以上の長さと、10以上のアスペクト比を有する負極材料である。

請求項1に係る発明では、20nm～500nmの平均直径と、1000nm以上の長さと、10以上のアスペクト比を有するカーボンナノファイバ13が無機質粒子11、11間を繋ぐ役割をするため、高い導電性が得られる。またカーボンナノファイバ13が無機質粒子11に絡みつくように存在することで、充放電によるリチウムの吸蔵、脱離に伴う無機質粒子11の体積変化に起因する無機質粒子の脱落や、電極の剥離等を防止し、サイクル特性を向上する。また、カーボンナノファイバ13は従来より負極材料として用いられてきた炭素系材料に比べて、平均直径が小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上に繋がる。

【0009】

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、無機質粒子11はSi、Ge、Mg、Sn、Pb、Ag、Al、Zn、Cd、Sb、Bi、In、Ca、Fe、Ni、Co及びMnからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素が単体、酸化物又は他の金属との合金又は化合物、前記単体とリチウムとの合金又は化合物、及びこれらの金属、リチウムを含む多元合金又は化合物で構成される負極材料である。

請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、無機質粒子11の平均粒径が0.1～50μmである負極材料である。

10

20

30

40

50

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に係る発明であって、無機質粒子 1 1 とカーボン材料 1 2 との混合割合が重量比（無機質粒子／カーボン材料）で 95 / 5 ~ 30 / 70 である負極材料である。

【0010】

請求項 5 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、図 2 に示すように、カーボンナノファイバ 1 3 が複数の平面状グラファイト網 1 4 を積層して形成され、このグラファイト網 1 4 がファイバ軸に対して実質的に垂直である構造を有する負極材料である。

この請求項 5 に係る発明では、グラファイト網 1 4 がファイバ軸に対して実質的に垂直である構造を有するカーボンナノファイバ 1 3 を用いることで、このファイバ自身も高いリチウム吸蔵、脱離能を有するため、負極材料全体のエネルギー密度が向上する。 10

【0011】

請求項 6 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、図 5 に示すように、カーボンナノファイバ 1 3 が複数の筒状グラファイト網 1 6 を同心円状にかつ各軸がファイバ軸平行に配置して形成した負極材料である。

この請求項 6 に係る発明では、複数の筒状グラファイト網 1 6 を同心円状にかつ各軸がファイバ軸平行に配置して形成したカーボンナノファイバ 1 3 はファイバ軸方向に高い導電性が得られるため、このファイバを用いることにより高い導電性を発揮する。 20

【0012】

請求項 7 に係る発明は、請求項 1 ないし 6 いずれか 1 項に係る発明であって、図 7 に示すように、カーボンナノファイバ 1 3 に加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体 1 7 を含み、カーボンナノファイバ 1 3 が 80 重量 % ~ 99.5 重量 %、粒子状凝集体 1 7 が 0.5 重量 % ~ 20 重量 % の割合である負極材料である。 30

請求項 7 に係る発明では、カーボン材料に粒子状凝集体 1 7 を含むことによって主成分であるカーボンナノファイバ 1 3、1 3 同士の接触が良好になり、高率充放電特性が更に向上的する。

【0013】

請求項 8 に係る発明は、請求項 1 ないし 7 いずれか 1 項に係る発明であって、カーボンナノファイバ 1 3 又は、カーボンナノファイバ 1 3 及び粒子状凝集体 1 7 をそれぞれ含む混合物の X 線回折において測定されるグラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が 0.3354 nm ~ 0.339 nm である負極材料である。 30

請求項 9 に係る発明は、請求項 1 ないし 7 いずれか 1 項に係る発明であって、カーボンナノファイバ 1 3 の露出部又は、カーボンナノファイバ 1 3 及び粒子状凝集体 1 7 をそれぞれ含む混合物の露出部の少なくとも 85 % がグラファイト網の端部である負極材料である。

請求項 10 に係る発明は、請求項 1 ないし 9 いずれか 1 項に係る発明であって、無機質粒子 1 1 がシリコンをベースとした材料であって、シリコン粒子、シリサイド化合物、シリコンオキサイド又はシリコンオキシカーバイドである負極材料である。 40

【0014】

請求項 11 に係る発明は、請求項 1 ないし 10 いずれか 1 項に記載の負極材料と、結着剤とを用いて形成された負極である。

この請求項 11 に記載された負極では、カーボンナノファイバ 1 3 が無機質粒子 1 1 の周りに絡みつくように存在することで、充放電による Li の吸蔵、脱離に伴う無機質粒子 1 1 の体積変化に起因する脱落や剥離を防止するため、サイクル特性の低下を抑制できる。 50

【0015】

請求項 12 に係る発明は、請求項 11 記載の負極を用いて形成されたリチウムイオン電池である。

請求項 13 に係る発明は、請求項 11 記載の負極を用いて形成されたリチウムポリマー電池である。

この請求項 12 又は 13 に記載されたリチウムイオン電池又はリチウムポリマー電池では、20 nm ~ 500 nm の平均直径と、1000 nm 以上の長さと、10 以上のアスペク

ト比を有するカーボンナノファイバが無機質粒子間を繋ぐ役割をするため、高い導電性が得られる。またカーボンナノファイバが無機質粒子に絡みつくように存在することで、充放電によるLiの吸蔵、脱離に伴う無機質粒子の体積変化に起因する無機質粒子の脱落や、電極の剥離等を防止し、サイクル特性を向上する。また、カーボンナノファイバは従来より負極材料として用いられてきた炭素材料に比べて、平均直径が小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上に繋がる。

【0016】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1に示すように、リチウムイオン電池又はリチウムポリマー電池の負極は、Si、Ge、Mg、Sn、Pb、Ag、Al、Zn、Cd、Sb、Bi、In、Ca、Fe、Ni、Co及びMnからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む無機質粒子11と、カーボン材料12を含み、このカーボン材料12がカーボンナノファイバ13を主成分とする負極材料が用いられる。このカーボンナノファイバ13は20nm～500nmの平均直径と、1000nm以上の長さと、10以上のアスペクト比を有するように構成される。平均直径が20nm～300nm、長さが1000nm～6000nm、アスペクト比が20～200を有するように構成されることが好ましい。本発明の負極材料は、20nm～500nmの平均直径と、1000nm以上の長さと、10以上のアスペクト比を有するカーボンナノファイバ13が無機質粒子11、11間に繋ぐ役割をするため、高い導電性が得られる。またカーボンナノファイバ13が無機質粒子11に絡みつくように存在することで、充放電によるリチウムの吸蔵、脱離に伴う無機質粒子11の体積変化に起因する無機質粒子の脱落や、電極の剥離等を防止し、サイクル特性を向上する。また、カーボンナノファイバ13は従来より負極材料として用いられてきた炭素系材料に比べて、平均直径が小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上に繋がる。

【0017】

無機質粒子11はSi、Ge、Mg、Sn、Pb、Ag、Al、Zn、Cd、Sb、Bi、In、Ca、Fe、Ni、Co及びMnからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素が単体、酸化物又は他の金属との合金又は化合物、単体とリチウムとの合金又は化合物、及びこれらの金属、リチウムを含む多元合金又は化合物で構成される。好ましくは無機質粒子がシリコンをベースとした材料であって、シリコン粒子、シリサイド化合物、シリコンオキサイド又はシリコンオキシカーバイドである。具体的にはシリサイド化合物としては、FeSi、SbSi、MgSi、CaSi、NiSi、シリコンオキサイドとしてはSiO、シリコンオキシカーバイドとしてはSiOC等がそれぞれ挙げられる。無機質粒子11の平均粒径は0.1～50μmである。

【0018】

無機質粒子11とカーボン材料12との混合割合は重量比（無機質粒子／カーボン材料）で95/5～30/70である。重量比が30/70未満、即ちカーボン材料の含有割合が大きい場合、十分に電極の容量を得られない不具合を生じる。重量比が95/5を越える、即ちカーボン材料の含有割合が小さい場合、シリコンの体積変化を十分緩和できず、サイクル劣化が早い不具合を生じる。好ましい重量比（無機質粒子／カーボン材料）は90/10～70/30である。より好ましい重量比（無機質粒子／カーボン材料）は10/1である。

【0019】

図2に示すように、本発明のカーボンナノファイバ13は複数の平面状グラファイト網14を積層して形成され、このグラファイト網14がファイバ軸に対して実質的に垂直である構造を有する。このような構造を有するカーボンナノファイバ13を用いることで、このファイバ自身も高いリチウム吸蔵、脱離能を有するため、負極材料全体のエネルギー密度が向上する。また図4に示すように、グラファイト網14のある端部14aの一辺が別

のグラファイト網の一辺と接合し、更に別の端部の一辺が更に別のグラファイト網の端部の一辺と接合して形成され、各辺から折り畳んだ構造を有するカーボンナノファイバ13を用いてもよい。

【0020】

このカーボンナノファイバ13を主成分としたカーボン材料は、平面状グラファイト網14が複数積層した形状を有するため、グラファイト網14のエッジ面が多く露出しており、リチウムイオンが吸蔵、脱離反応を起こす各グラファイト網が形成する層間が多数存在する。そのため、多くのリチウムイオンがグラファイト網層間に吸蔵、脱離することができるため高率放電が可能となる。また、グラファイト網14の平均直径を20nm～500nmの範囲内とすることで充放電に伴うリチウムイオンの吸蔵、脱離反応がスムーズに進行する。グラファイト網の平均直径が10nm未満ではリチウムを吸蔵するグラファイト網が微小であるためにリチウム吸蔵量が低くなり、エネルギー密度が低下する不具合があり、500nmを越えるとグラファイト網が形成する層間にリチウムイオンが吸蔵されても拡散し難く、充放電反応がスムーズに進行しないからである。

【0021】

図3(a)に示すように、充電時にはリチウムイオンがグラファイト網層間に吸蔵する反応が起こる。吸蔵されたリチウムイオンはグラファイト網層間に拡散する(図3(b))。放電時にはグラファイト網層間に拡散したリチウムイオンがスムーズに脱離反応を起こす(図3(c))。このように、このカーボンナノファイバ13をカーボン材料12の主成分として用いることで充放電に伴うリチウムイオンの吸蔵、脱離反応がスムーズに進行するため、高率充放電特性が向上する。また、カーボンナノファイバ13は従来より用いられてきた炭素系材料に比べて、サイズの小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上につながる。

【0022】

また、図5に示すように、本発明のカーボンナノファイバ13は複数の筒状グラファイト網16を同心円状にかつ各軸がファイバ軸平行に配置して形成したファイバを用いてもよい。このカーボンナノファイバ13を用いることで、図6に示すように、ファイバ軸方向に高い導電性が得られるため、このファイバを用いることで無機質粒子11, 11間の導電性がより向上する。

また本発明のカーボン材料12は図7に示すように、カーボンナノファイバ13に加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体17を含む。

粒子状凝集体17はその平均粒径が0.5μm～10μmである。カーボン材料12に粒子状凝集体17を更に含むことによって主成分であるカーボンナノファイバ13, 13同士の接触が良好になり、高率充放電特性が更に向上する。カーボン材料12中のカーボンナノファイバ13の含有量は80重量%～99.5重量%、粒子状凝集体17の含有量は0.5重量%～20重量%の割合である。好ましくはカーボンナノファイバ13が90重量%～99重量%、粒子状凝集体17が1重量%～10重量%の割合である。カーボンナノファイバ13の含有量を80重量%～99.5重量%の範囲に限定したのは、80重量%未満ではグラファイトエッジ部の露出度が下がるために高率充放電特性が低下する不具合があり、99.5重量%を越えるとカーボンナノファイバ13, 13同士の接触が十分得られず、やはり高率充放電特性が低下する不具合があるからである。

【0023】

カーボンナノファイバ13又は、カーボンナノファイバ13及び粒子状凝集体17をそれぞれ含む混合物をX線回折において測定したとき、得られるグラファイト網14, 16平面の積層間隔d₀₀₂は0.3354nm～0.339nmの範囲内である。好ましい積層間隔d₀₀₂は0.3558nm～0.338nmである。

カーボンナノファイバ13の露出部又は、カーボンナノファイバ13及び粒子状凝集体17をそれぞれ含む混合物の露出部の少なくとも85%がグラファイト網の端部であることが好ましい。より好ましくは90%以上である。ここでグラファイト網の端部とは図2及び図4においては符号14aで表される箇所を示す。

【0024】

次に、カーボン材料の製造方法を説明する。

先ず、カーボン材料を製造するために必要な触媒を合成する。この触媒の平均粒径は10nm～500nmの範囲内の微粉末がカーボン材料を製造する際に好適な大きさである。触媒としてはFe系微粉末、具体的には、Fe-Ni合金、Fe-Mn合金、Cu-Ni合金、Co-Ni合金、Co-Fe合金、Co金属、Fe金属やMgO金属酸化物等が挙げられる。触媒はカーボン材料を製造する前に前処理を施し、活性化させる。触媒をHe及びH₂を含む混合ガス雰囲気下で加熱することにより活性化される。

【0025】

図8に本発明のカーボン材料を製造する熱処理炉20を示す。この熱処理炉20は断熱性材質からなる装置本体21から構成され、装置本体21内部は所定の間隔をあけて2枚の仕切板26により水平に仕切られる。仕切板26, 26により仕切られた装置本体21内部の頂部及び底部には発熱体22がそれぞれ設置される。熱処理炉内で熱処理に用いられる発熱体22の加熱源としては白熱ランプ、ハロゲンランプ、アークランプ、グラファイトヒータ等が挙げられる。仕切板26, 26で仕切られた空間に原料ガスを供給するよう装置本体21の一方の側部には、ガス供給口24が設けられる。原料ガスとしては、CO及びH₂を含む混合ガスが挙げられる。COの代わりにC₂H₂、C₆H₆等を用いてもよい。仕切板26, 26により仕切られた空間27は、微粉末の触媒をばらまいたテーブル28が収容可能な大きさを有し、装置本体21の他方の側部には系外へ熱処理炉20内に供給した原料ガスを排出するガス排出口29が設けられる。空間27内に収容されるテーブル28は取出し台31の上に載置されて、熱処理炉内に収容、搬出可能に設けられる。

10

20

【0026】

テーブル28に微粉末の触媒32を載せた後、そのテーブル28を取出し台31の上に載せて熱処理炉20まで搬送し、装置本体21の空間27内に収納する。その後、原料ガスをガス供給口24から供給し、発熱体22, 22により加熱する。原料ガスの供給量は0.2L/min～10L/min、加熱温度は500℃～700℃に設定される。原料ガスを供給しながら加熱し、1時間～10時間保持しておくことにより、触媒32を介してカーボンナノファイバ13及び粒子状凝集体17をそれぞれ含む混合物33が成長する。得られたカーボンナノファイバ13及び粒子状凝集体17を含む混合物33には触媒32が含まれているので、熱処理炉20内よりテーブル28を搬出して得られた混合物33を取り出し、この混合物33を硝酸、塩酸、フッ酸等の酸性溶液に浸漬させて、混合物33に含まれる触媒32を除去する。なお、触媒32を混合物33中に含ませたまま、カーボン材料12として利用してもよい。

30

【0027】

このようにして得られたカーボン材料を用いて負極を作製する。

先ず得られたカーボン材料を有機溶媒中に分散して分散溶液を調製する。次いで、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等の接着剤を溶媒中に溶解し、接着剤の溶液を調製する。次に、無機質粒子を用意し、分散溶液と接着剤溶液と無機質粒子とをそれぞれ所定の割合で混合することにより負極材料を調製する。次に負極材料を負極集電体箔の上面に、スクリーン印刷法やドクターブレード法等により塗布、乾燥して負極を作製する。なお、負極スラリーをガラス基板上に塗布し乾燥した後に、ガラス基板から剥離して負極フィルムを作製し、更にこの負極フィルムを負極集電体に重ねて所定の圧力でプレス成形することにより、負極を作製してもよい。

40

【0028】

図9に示すように、負極集電体37上に負極活性質層38を形成して得られた本発明の負極40と、非水電解液〔例えば、エチレンカーボネート(EC)とジエチレンカーボネート(DEC)からなる混合溶媒(混合重量比1:1)と過塩素酸リチウムを1モル/リットル溶解させたもの〕を含む電解質層39と、正極集電体34上に接着剤、正極材料及び導電助剤からなる正極スラリーをドクターブレード法によって塗布し乾燥することにより

50

正極活物質層36が形成された正極35とを積層することにより、リチウムイオン電池が得られる。また本発明の負極と、ポリエチレンオキシドやポリフッ化ビニリデン等からなるポリマー電解質層と、正極集電体上に結着剤、正極材料及び導電助剤からなる正極スラリーをドクターブレード法によって塗布し乾燥することにより形成された正極とを積層することにより、リチウムポリマー電池が得られる。このように製造されたリチウムイオン電池やリチウムポリマー電池では、グラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバによってリチウムイオンの吸蔵及び放出がスムーズに進行するので、高率充放電特性が向上する。また、従来より用いられてきた炭素材料に比べて、サイズの小さいカーボンナノファイバを用いているため、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上につながる。

10

【0029】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

(1) カーボン材料の製造

先ず、平均粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のFe-Ni合金を触媒とし、この触媒をHe及びH₂を含む混合ガス雰囲気下で加熱して活性化させた。次いで活性化させた触媒をテーブル上に載せ、テーブルを熱処理炉内に収容した。次に、熱処理炉内を550℃～630℃の温度に加熱し、COとH₂を含む混合ガスを原料ガスとしてこの原料ガスを流量10L/分で熱処理炉内に供給しながら約10時間保持して複数の平面状グラファイト網を積層して形成され、グラファイト網がファイバ軸に対して実質的に垂直である構造を有するカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を合成した。得られた混合物を硝酸溶液に浸漬させて、混合物に含まれる触媒を除去してカーボン材料とした。このカーボン材料をX線回折により測定したところ、カーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物のグラファイト網平面の積層間隔 d_{002} は0.3362nmであった。

20

【0030】

(2) 負極(作用極)の作製

上記カーボン材料をn-メチルピロリドン中に分散して分散溶液を作製した。次いで結着剤としてPVdFを用意し、この結着剤を溶媒中に溶解し、結着剤の溶液を調製した。無機質粒子として平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ のSi粒子を用意した。分散溶液と無機質粒子と結着剤溶液をカーボン材料の割合が10重量%、無機質粒子の割合が75重量%、結着剤の割合が15重量%の割合になるように混合し、ロールミル等の混合器で混合して負極材料とした。負極材料から溶媒を添加或いは除去して粘度を調製し、縦×横×厚さがそれぞれ1cm×1cm×0.1cmの正方形金属網状の負極集電体の両面にコーダーにより塗布、乾燥して負極(作用極)を作製した。負極集電体にはメッシュ状に形成された銅箔を用いた。

30

【0031】

<実施例2>

グラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が0.3375nmのカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物をカーボン材料として用いた以外は実施例1と同様にして負極(作用極)を作製した。

40

<実施例3>

グラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が0.3385nmのカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物をカーボン材料として用いた以外は実施例1と同様にして負極(作用極)を作製した。

50

【0032】

<実施例4>

カーボン材料の割合を20重量%、無機質粒子の割合を60重量%、結着剤の割合を20重量%とした以外は実施例1と同様にして負極(作用極)を作製した。

<実施例5>

グラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が 0.3375 nm のカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物をカーボン材料として用いた以外は実施例 4 と同様にして負極（作用極）を作製した。

<実施例 6>

グラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が 0.3385 nm のカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物をカーボン材料として用いた以外は実施例 4 と同様にして負極（作用極）を作製した。

【0033】

<実施例 7>

複数の筒状グラファイト網を同心円状にかつ各軸がファイバ軸平行に配置して形成したカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を合成した。このカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物の X 線回折において測定されるグラファイト網平面の積層間隔 d_{002} は 0.3365 nm であった。このカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物をカーボン材料として用いた以外は実施例 1 と同様にして負極（作用極）を作製した。

【0034】

<実施例 8>

グラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が 0.3379 nm のカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を負極材料として用いた以外は実施例 7 と同様にして負極（作用極）を作製した。

<実施例 9>

グラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が 0.3388 nm のカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を負極材料として用いた以外は実施例 7 と同様にして負極（作用極）を作製した。

【0035】

<実施例 10>

カーボン材料の割合を 20 重量%、無機質粒子の割合を 60 重量%、結着剤の割合を 20 重量%とした以外は実施例 7 と同様にして負極（作用極）を作製した。

<実施例 11>

グラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が 0.3379 nm のカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を負極材料として用いた以外は実施例 10 と同様にして負極（作用極）を作製した。

<実施例 12>

グラファイト網平面の積層間隔 d_{002} が 0.3388 nm のカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を負極材料として用いた以外は実施例 10 と同様にして負極（作用極）を作製した。

【0036】

<比較例 1>

アセチレンブラックをカーボン材料として用いた以外は実施例 1 と同様にして負極（作用極）を作製した。

<比較例 2>

アセチレンブラックをカーボン材料として用いた以外は実施例 4 と同様にして負極（作用極）を作製した。

【0037】

<比較試験及び評価>

図 10 に示すように、実施例 1 ~ 12、比較例 1 及び 2 でそれぞれ作製した負極 41（作用極）を充放電サイクル試験装置 51 に取付けた。この装置 51 は、容器 52 に電解液 53（支持塩を有機溶媒に溶かしたもの）が貯留され、上記負極 41 が正極 42 及び参照極 43 とともに電解液 53 に浸され、更に負極 41（作用極）、正極 42（対極）及び参照極 43 がポテンシオスタット 54（ポテンショメータ）にそれぞれ電気的に接続された構

成となっている。支持塩であるリチウム塩には1MのLiPF₆を、有機溶媒にはエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートをそれぞれ含む溶液を用いた。正極及び参照極には金属リチウムを用いた。この装置を用いて充放電サイクル試験を行い、各負極（作用極）の低率及び高率放電容量を測定した。なお、低率放電容量は50mA/gにて、高率放電容量は200mA/gにてそれぞれ測定を行い、測定電圧範囲を0V～3.0Vとした。なお、容量は放電容量／（カーボン材料重量+無機質粒子材料重量）より算出した。実施例1～12、比較例1及び2の電極の測定結果を表1にそれぞれ示す。なお、表1中のCNF(P)とは複数の平面状グラファイト網を積層して形成され、グラファイト網がファイバ軸に対して実質的に垂直である構造を有するカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を、CNF(T)とは複数の筒状グラファイト網を同心円状にかつ各軸がファイバ軸平行に配置して形成したカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を表す。

【0038】

【表1】

	カーボン材料			無機質粒子 (Si) 含有割合 [wt%]	接着剤 (PVdF) 含有割合 [wt%]	1サイクル目 容量 [mAh/g]	10サイクル目 容量維持率 [%]	高率放電時 容量維持率 [%]
	材料種類	含有割合 [wt%]	積層間隔d _{0.02} [nm]					
実施例1	CNF(P)	10	0.3362	75	15	2182	93	88
〃2	CNF(P)	10	0.3375	75	15	2170	65	86
〃3	CNF(P)	10	0.3385	75	15	2162	57	79
〃4	CNF(P)	20	0.3362	60	20	1835	95	92
〃5	CNF(P)	20	0.3375	60	20	1810	73	90
〃6	CNF(P)	20	0.3385	60	20	1801	71	86
〃7	CNF(T)	10	0.3365	75	15	2068	96	91
〃8	CNF(T)	10	0.3379	75	15	2020	79	87
〃9	CNF(T)	10	0.3388	75	15	2001	75	82
〃10	CNF(T)	20	0.3365	60	20	1703	97	93
〃11	CNF(T)	20	0.3379	60	20	1695	87	90
〃12	CNF(T)	20	0.3388	60	20	1679	82	88
比較例1	アセチレンブラック	10	—	75	15	1911	5	30
〃2	アセチレンブラック	20	—	60	20	1680	9	47

【0039】

表1より明らかなように、無機質粒子とともに従来より使用されている炭素系材料であるアセチレンブラックをカーボン材料に用いた比較例1及び2では、10サイクル目における容量維持率が大きく低下しており、サイクル特性に劣る結果が得られた。また高率放電における容量維持率についても低下が著しい結果となった。これに対して本発明の無機質粒子とともにカーボンナノファイバを用いた実施例1～12では10サイクル目における容量維持率、高率放電時容量維持率ともにそれぞれ非常に高い結果を示しており、サイクル特性、高導電性に優れることが判る。

実施例中でそれぞれを比較すると、無機質粒子の含有割合が高い実施例1～3、実施例7～9の方が含有割合の低い実施例4～6、実施例10～12に比べて1サイクル目の容量が高い結果が得られた。またCNF(P)を用いた実施例1～6の方が、CNF(T)を用いた実施例7～12よりも1サイクル目の容量が高く、CNF(P)がリチウムの吸蔵、脱離に大きく関与していることが判る。逆にCNF(T)を用いた実施例7～12の方

10

20

30

40

50

が、CNF(P)を用いた実施例1～6よりも10サイクル目の容量維持率、高率放電時容量維持率とともに、高い数値となり、CNF(T)が高導電性に大きく寄与していることが判る。

【0040】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の負極材料は、Si、Ge、Mg、Sn、Pb、Ag、Al、Zn、Cd、Sb、Bi、In、Ca、Fe、Ni、Co及びMnからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む無機質粒子と、カーボン材料とを含み、カーボン材料がカーボンナノファイバを主成分とし、カーボンナノファイバ13が20nm～500nmの平均直径と、1000nm以上の長さと、10以上のアスペクト比を有する。
10

このような形状を有するカーボンナノファイバをカーボン材料の主成分とすることにより、カーボンナノファイバが無機質粒子間を繋ぐ役割をするため、高い導電性が得られる。またカーボンナノファイバが無機質粒子に絡みつくように存在することで、充放電によるリチウムの吸蔵、脱離に伴う無機質粒子の体積変化に起因する無機質粒子の脱落や、電極の剥離等を防止し、サイクル特性を向上する。また、カーボンナノファイバは従来より負極材料として用いられてきた炭素材料に比べて、平均直径が小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上に繋がる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の無機質粒子とカーボン材料を負極活物質中に添加したときの無機質粒子の体積膨張を示す断面構成図。
20

【図2】本発明のカーボン材料の主成分であるグラファイト網がファイバ軸に対して実質的に垂直である構造を有するカーボンナノファイバの模式図。

【図3】グラファイト網層間にリチウムイオンが挿入、脱離する反応を示す模式図。

【図4】図2に対応する別の構造を有するカーボンナノファイバの模式図。

【図5】本発明のカーボン材料の主成分である複数の筒状グラファイト網を同心円状にかつ各軸がファイバ軸平行に配置して形成したカーボンナノファイバの模式図。
30

【図6】図5のカーボンナノファイバの導電方向を示す図。

【図7】図2のカーボンナノファイバと粒子状凝集体を示す模式図。

【図8】本発明のカーボンナノファイバを作製する熱処理炉の断面構成図。

【図9】本発明のリチウムイオン電池の電極体を示す部分断面構成図。

【図10】実施例及び比較例のリチウム二次電池用負極活物質の充放電サイクル試験に用いられる装置。

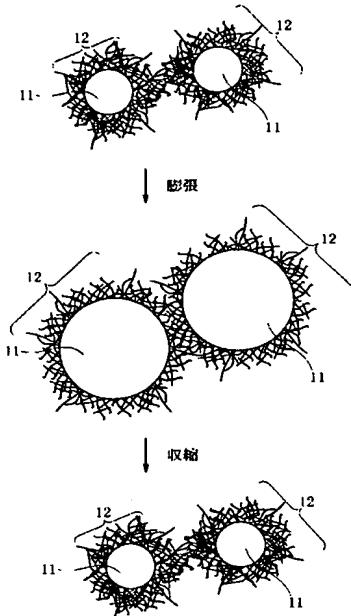
【図11】従来の無機質粒子のみを負極活物質中に添加したときの無機質粒子の体積膨張を示す断面構成図。

【図12】従来の無機質粒子と炭素系材料を負極活物質中に添加したときの無機質粒子の体積膨張を示す断面構成図。

【符号の説明】

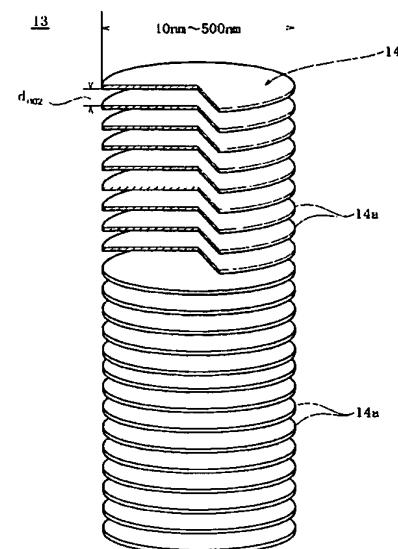
- 1 1 無機質粒子
- 1 2 カーボン材料
- 1 3 カーボンナノファイバ
- 1 4 平面状グラファイト網
- 1 6 筒状グラファイト網
- 1 7 粒子状凝集体

【図 1】



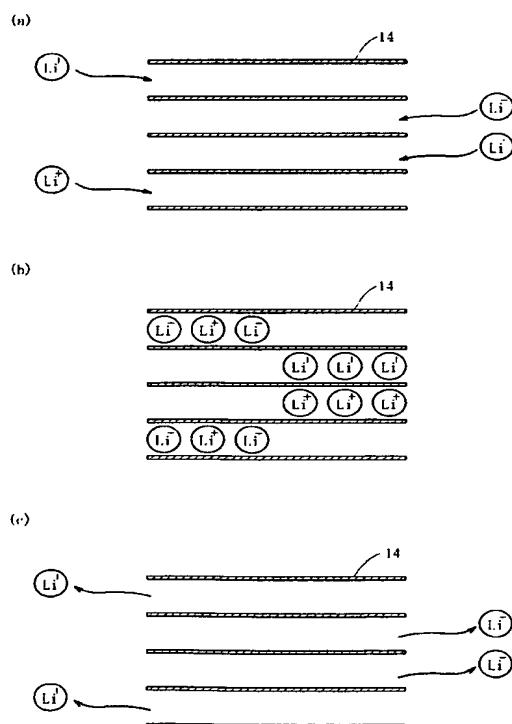
11 無機質粒子
12 カーボン材料

【図 2】

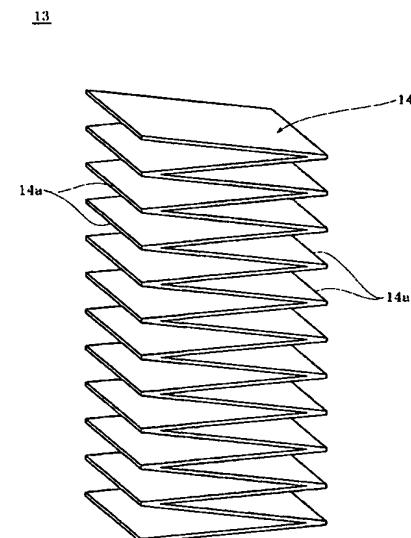


13 カーボンナノファイバ
14 平面状グラファイト網

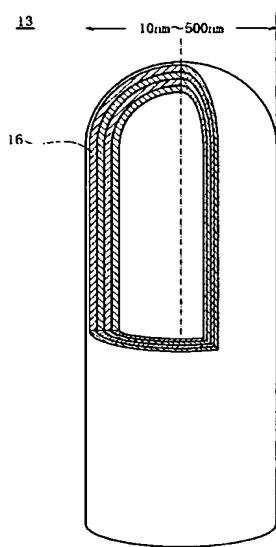
【図 3】



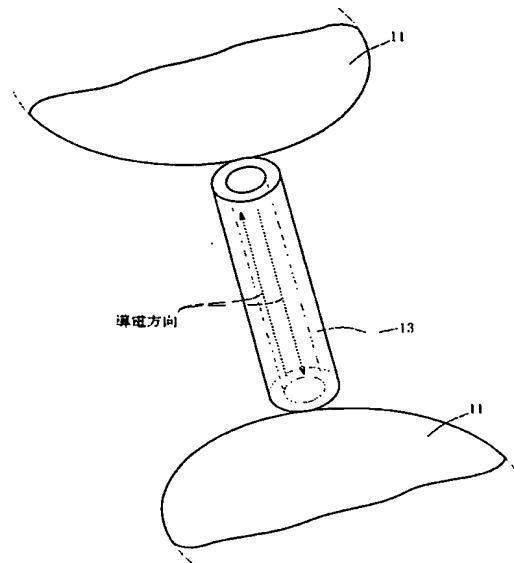
【図 4】



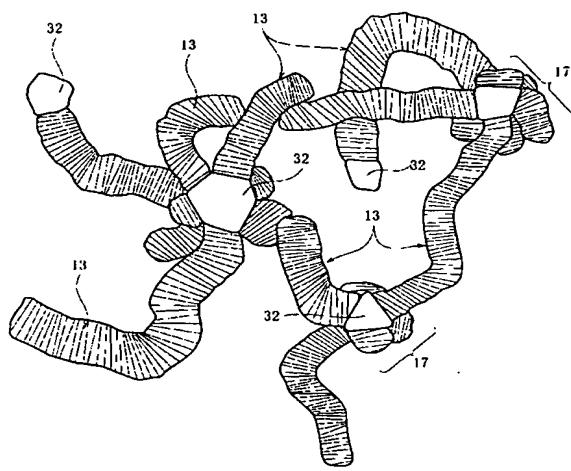
【図 5】



【図 6】

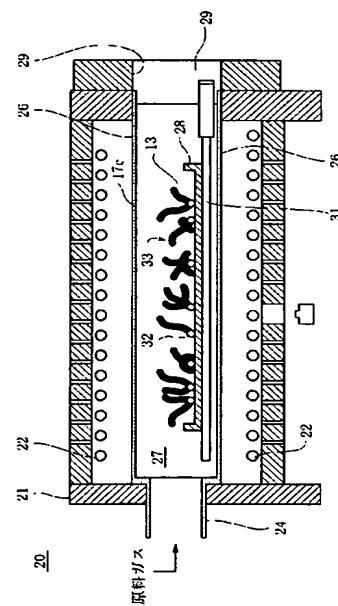


【図 7】

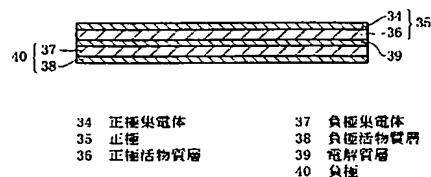


17 粒子状凝集体
32 触媒

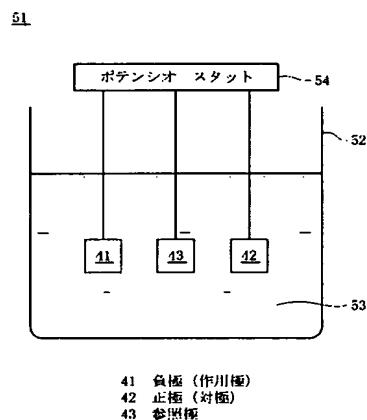
【図 8】



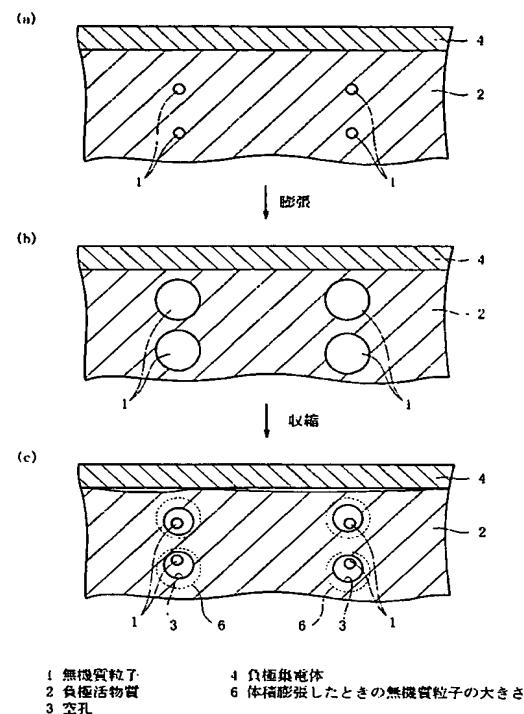
【図 9】



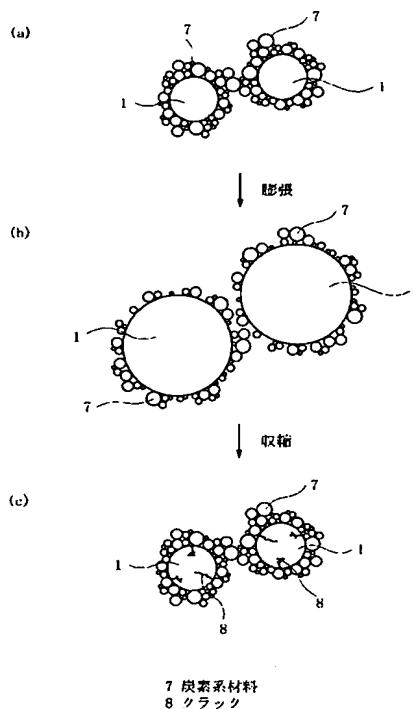
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(72)発明者 久芳 完治

茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂研究センター
内

(72)発明者 張 守斌

茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂研究センター
内

(72)発明者 今井 浩之

秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会社ジェムコ内

F ターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AB08 AC03A AC03B AD24 BA08 BC25 BC42 BC44

CA02 CA15

5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AL01 AL18 AM03 AM05 AM07 CJ08 DJ08
DJ15 DJ16 EJ04 HJ01 HJ04 HJ05 HJ13
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 BA18 CB01 CB29 DA03 DA10 EA08
EA09 EA10 FA16 FA17 GA10 HA01 HA04 HA05 HA13